

⑤

Int. Cl.: C 23 f, 7/08

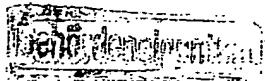
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤

Deutsche Kl.: 48 d1, 7/08



⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 327 304

Aktenzeichen: P 23 27 304.3-45

Anmeldetag: 29. Mai 1973

Offenlegungstag: 12. Dezember 1974

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤

Bezeichnung: Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalle

⑥

Zusatz zu: —

⑦

Ausscheidung aus: —

⑧

Anmelder: Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑨

Als Erfinder benannt: Rothkegel, Josef, 6450 Hanau; Herrmann, Heinz, 6367 Karben

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 327 304

2327304

METALLGESELLSCHAFT  
Aktiengesellschaft

Frankfurt/M., den 28. Mai 73  
DrBr/MSchu

Prov. Nr. 7181 M

Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalle

Die Erfindung betrifft eine verbesserte Verfahrensführung beim Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalle, insbesondere Eisen, Zink, Aluminium und deren Legierungen, unter Verwendung von wäßrigen sauren Lösungen schichtbildender Phosphate, die Oxidationsmittel als Beschleuniger enthalten.

Schichtbildende Phosphatierungsverfahren, insbesondere solche auf Basis des Zinkphosphats, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer schichtbildender Kationen, werden in großem Umfang in der Praxis eingesetzt. Die Phosphatierungsbäder weisen üblicherweise einen Gehalt an Oxidationsmitteln auf, wodurch die Mindestphosphatierzeit erheblich herabgesetzt wird. Zu den technisch gebräuchlichsten Oxidationsbeschleunigern zählen Nitrate, Nitrite, Chlorate und insbesondere Gemische hiervon. Sie werden häufig in Form der Alkalisalze in das Bad eingebracht. Von den vielen übrigen Oxidationsbeschleunigern, die in der Literatur beschrieben worden sind, haben lediglich Peroxid-Beschleuniger, wie Wasserstoffperoxid, Perborate und andere Persalze noch eine

- 2 -

409850/1011

ORIGINAL INSPECTED

gewisse technische Bedeutung erlangt. Ihr Einsatz erfolgt jedoch meistens in Kombination mit den anderen gebräuchlicheren Oxidationsmitteln.

Neben Oxidationsmitteln sind eine Reihe weiterer Badzusätze üblich, z.B. um das Schichtgewicht der gebildeten Überzüge zu beeinflussen oder die Schichtbildungsfähigkeit der Lösung zu verbessern.

Die in den Phosphatierungsanlagen anfallenden Spül- und Abwässer enthalten daher je nach der Zusammensetzung der verwendeten Bäder in mehr oder weniger hohem Umfang Substanzen, die einen schädigenden Einfluß auf die Umwelt ausüben können und daher einer sorgfältigen und in vielen Fällen aufwendigen Aufbereitung bedürfen. Es besteht daher der Wunsch, die diesbezüglichen Nachteile der in der Praxis üblichen Verfahren zu vermeiden, ohne dabei auf eine hohe Phosphatiergeschwindigkeit und gute Ausbildung der gewünschten Überzüge zu verzichten.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren vorgeschlagen zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalle, insbesondere Eisen, Zink, Aluminium und deren Legierungen, unter Verwendung von wäßrigen sauren Lösungen schichtbildender Phosphate, die Oxidationsmittel als Beschleuniger enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung gebracht werden,

die Phosphationen, schichtbildende Kationen und Peroxidbeschleuniger enthält und weitgehend frei von solchen Komponenten, die bei einer Neutralisation der Lösung mit  $\text{Ca(OH)}_2$  wasserlösliche Salze ergeben, ist und gehalten wird.

Die zum Ansatz und zur Ergänzung des Phosphatierungsbades verwendeten Chemikalien werden demgemäß so ausgewählt, daß nur solche Anionen und Kationen in das Phosphatierungsbad gelangen, die bei einer Neutralisation der Lösung mit  $\text{Ca(OH)}_2$  zu schwer- bzw. unlöslichen Salzen führen.

Als schichtbildende Kationen eignen sich für die erfindungsgemäße Arbeitsweise besonders Zinkionen. Vorzugsweise enthält die Lösung mindestens eine weitere Art schichtbildender Kationen. Die Konzentration an Zinkionen und gegebenenfalls weiteren Kationen kann je nach der gewünschten Schicht ausgewählt werden und liegt zweckmäßig im Bereich von 0,5 bis 60 g/l. Vorzugsweise liegt der Zinkgehalt im Bereich von 0,5 bis 20 g/l. Die Konzentration der weiteren Kationen im Bad kann von etwa 1 mg/l bis etwa 50 g/l betragen, je nach der Art der verwendeten Kationen. Als weitere Kationen kommen insbesondere Calciumionen in Betracht, wobei der Gehalt zweckmäßig im Bereich von etwa 120 mg/l bis 50 g/l liegt. Bei Mitverwendung von Nickelionen liegt deren Menge zweckmäßig im Bereich von 5 bis 1000 mg/l. Weitere verwendbare Kationen und deren zweckmäßige Mengen sind beispielsweise

Cu (1- 30 mg/l); Mn (100 mg/l - 5 g/l); Li (40 mg/l - 20 g/l); Co (5-100 mg/l); Pb (1 - 100 mg/l); Cd (0,5 - 20 g/l); Mg, Sr, Ba (120 mg/l - 50 g/l).

Der Gehalt des Bades an Phosphationen liegt mindestens so hoch, daß alle Kationen als primäres Phosphat vorliegen und so viel freies  $P_2O_5$  vorhanden ist, um das Bad im bzw. in der Nähe des Phosphatierungsgleichgewichtes zu halten.

Als Peroxidbeschleuniger kommt insbesondere  $H_2O_2$  in Betracht. Es können jedoch z.B. auch Perphosphate, Percarbonate, Ozon verwendet werden. Der Gehalt des Bades an Peroxidbeschleuniger soll zweckmäßig im Bereich von 5 bis 150 mg/l, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 120 mg/l, berechnet als  $H_2O_2$ , liegen.

Da das Phosphatierungsbad möglichst frei von solchen Komponenten sein und gehalten werden soll, die bei einer Neutralisation der Lösung mit  $Ca(OH)_2$  wasserlösliche Salze ergeben, sind zum Ansatz und zur Ergänzung des Bades nur solche Chemikalien geeignet, durch die kleine Ionen, die zu solchen Salzen führen, eingetragen werden. Natrium-, Kalium- und Ammonium-Verbindungen sind daher nicht verwendbar. Die schichtbildenden Kationen können demzufolge auch nicht über Nitrate, Chlorate usw. in das Bad eingebracht werden. Oxalate, Sulfate, Fluoride können im Bad vorhanden oder erwünscht sein.

Die Zulässigkeit von Badkomponenten kann dadurch geprüft werden, daß eine Badprobe mit  $\text{Ca(OH)}_2$  auf einen pH-Wert von 8.5 neutralisiert und dann in dem überstehenden Wasser der Salzgehalt (Anionen und Kationen) bestimmt wird. Unter "im wesentlichen frei von solchen Komponenten, die bei einer Neutralisation der Lösung mit  $\text{Ca(OH)}_2$  wasserlösliche Salze ergeben", wird dabei ein Salzgehalt verstanden, der nicht wesentlich höher ist als der üblicher Brauchwässer, d.h. nicht wesentlich höher als etwa 500 mg/l. Vorzugsweise werden solche Badkomponenten benutzt, die nach der Neutralisation mit  $\text{Ca(OH)}_2$  einen zusätzlichen Salzgehalt von nicht mehr als 100 mg/l einbringen. Besonders günstige Verhältnisse liegen vor, wenn die Aufsalzung nach der Neutralisation 50 mg/l nicht übersteigt.

Wenn man zusätzlich noch die über Brauchwässer in das Bad eingeführten Salze vermeiden will, empfiehlt es sich, zum Ansatz und zur Ergänzung des Bades vollentsalztes Wasser zu verwenden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Phosphatierungslösung wird zweckmäßig mit Peroxid zur Aufrechterhaltung einer Konzentration von 5 bis 150 mg/l, vorzugsweise 30 bis 120 mg/l, gerechnet als  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ergänzt.

Das Verfahren läßt sich mit besonderem Vorteil durchführen, indem man zur Wirksamserhaltung des Phosphatierungsbad bei der Ergänzung mindestens einen Teil der Kationen dem Phosphatierungsbad in Form von Oxid und/oder Hydroxid und/oder Carbonat und/oder Hydrid zugibt. Die Einbringung dieser Verbindungen in das Bad geschieht vorzugsweise als wäßrige Lösung bzw. Suspension oder als wäßrige Paste. Man könnte im Prinzip zwar die gesamte Menge der für die Ergänzung erforderlichen Kationen auf die vorstehende Weise dem Bad zuführen; zweckmäßiger und vorteilhafter ist es jedoch, nur einen Teil der Kationen in Form von Oxid bzw. Hydroxid bzw. Carbonat bzw. Hydrid bzw. Gemischen hiervon zu ergänzen und daneben auch mit einem phosphorsauren Konzentrat zu ergänzen. Der Peroxid kann getrennt ergänzt oder auch dem phosphorsauren Ergänzungskonzentrat zugesetzt werden. Für die Teilergänzung der Kationen sind z.B. Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinkcarbonat, Mangan-carbonat, Calciumhydrid, Nickelcarbonat geeignet. Vorzugsweise wird Calciumhydroxid benutzt.

In dem phosphorsauren Ergänzungskonzentrat, welches Zinkionen, gegebenenfalls weitere Kationen, Phosphat und gegebenenfalls erwünschte und zulässige Anionen enthält, sollte das Mol-Verhältnis von [Zink + weitere Kationen] :  $P_2O_5$  vorzugsweise kleiner als 0,8 : 1 sein. Die weiteren Kationen sind dabei als zweiwertige Kationen gerechnet.

Vorzugsweise wird zur Aufrechterhaltung des Phosphatierungs-  
bades an Kationen und Phosphat mit Zink, weiteren Kationen  
und Phosphat ergänzt in einem Mol-Verhältnis von  
 $[\text{Zink} + \text{weitere Kationen}] : \text{P}_2\text{O}_5 = (0,9 \text{ bis } 2,0) : 1$ .  
Dabei soll das Mol-Verhältnis von Zink : weiteren Kationen,  
gerechnet als zweiwertige Kationen, vorzugsweise im Bereich  
von 1 : (0,01 bis 2,3) liegen.

Die vorgenannte Ergänzungsempfehlung verlangt mehr Kationen  
pro  $\text{P}_2\text{O}_5$ , als über das vorzugsweise phosphorsaure Ergänzungs-  
konzentrat einzubringen ist. Die sich ergebende Differenz  
an Kationen wird, wie oben angegeben, getrennt in Form von  
Oxid bzw. Hydroxid bzw. Carbonat bzw. Hydrid bzw. Gemischen  
hiervon ergänzt.

Besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, zur Ergänzung  
des Phosphatierungsbades ein saures Zinkphosphat-Konzentrat  
zu benutzen und außerdem Calciumhydroxid in Form einer wäß-  
rigen Suspension dem Bad zuzudosieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Temperaturen zwischen  
Raumtemperatur und 80 °C durchgeführt werden. Vorzugsweise  
wird bei Temperaturen unter 60 °C gearbeitet.

Die zu phosphatierenden Werkstücke können auf beliebige  
Weise mit der Überzugslösung in Berührung gebracht werden,



z.B. im Tauchen, Spritzen, Überfluten. Vorzugsweise wird eine Spritzbehandlung durchgeführt.

Zur Überwachung des Phosphatierungsbad und der Ergänzung können die bekannten und üblichen automatischen Kontroll- und Dosiereinrichtungen benutzt werden.

Normalerweise wird man die Phosphatierungslösung auf vorgereinigte Werkstücke anwenden. Es ist jedoch auch möglich, dem Phosphatierungsbad Stoffe zuzusetzen, die eine Vorreinigung unnötig machen, wie z.B. Tenside.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise weist den erheblichen Vorteil auf, daß aus den bei dem beschriebenen Verfahrensgang anfallenden Spülwässern durch einfache Neutralisation mit Erdalkaliverbindungen, z.B. Calciumhydroxid, alle unerwünschten, das Abwasser belastenden Salze ausgefällt werden und leicht durch Sedimentation oder Filtration abgetrennt werden und die von Feststoffen befreiten Lösungen ohne weiteres im Verfahrenskreislauf wieder verwendet werden können. Eine besonders günstige Möglichkeit besteht darin, daß das Spülwasser auch nach dem Verfahren der umgekehrten Osmose aufgearbeitet werden kann, wobei das Permeat im Wasserkreislauf geführt und das Retentat dem Phosphatierbad wieder zugesetzt werden kann.

Beispiel

In einer Durchlauf-Spritzphosphatieranlage wurden PKW-Räder aus Stahl mit einem schwachalkalischen titanhaltigen Reiniger gereinigt, dann gespült und in der Phosphatierungszone bei einer Temperatur von 54 bis 56 °C im Spritzen 75 Sek. mit einer Lösung behandelt, die 1,75 g/l Zink, 7,0 g/l  $P_2O_5$ , 0,95 g/l Calcium, 0,035 g/l Nickel und 75 mg/l  $H_2O_2$  (100%ig) enthielt. Das Verhältnis von freier Säure zu Gesamtsäure betrug ca. 0,07.

Zur Ergänzung des Bades wurde ein Konzentrat verwendet, das 11,7 Gew.% Zink, 32,5 Gew.%  $P_2O_5$  und 0,044 Gew.% Nickel enthielt. Es wurde dem Bad unter Aufrechterhaltung einer Gesamtsäure-Punktzahl von 12 bis 14 zudosiert.  $H_2O_2$  wurde dem Bad in einer Menge zugesetzt, daß eine  $H_2O_2$ -Konzentration von 50 bis 100 mg/l  $H_2O_2$  im Bad aufrechterhalten wurde. Außerdem wurde das Bad mit einer 7,5%igen wäßrigen Suspension von  $Ca(OH)_2$  in einer solchen Menge ergänzt, daß das Mol-Verhältnis von Zn : Ca :  $P_2O_5$  bei der Ergänzung 0,8 : 0,8 : 1 betrug. Bei dieser Ergänzung wurde im Bad ein Verhältnis von freier Säure zu Gesamtsäure von 0,06 bis 0,08 aufrechterhalten.

Bei der Ergänzung kann das  $H_2O_2$  auch dem Ergänzungskonzentrat zugesetzt und mit diesem gemeinsam dem Bad zudosiert werden.

Die phosphatierten Räder wurden anschließend 30 Sek. mit Kaltwasser, dann mit vollentsalztem Wasser nachgespült und getrocknet.

Gleichzeitig mit den PKW-Rädern wurden in der Anlage auch Testbleche aus Stahl der Qualität St 1405 m in der gleichen Weise mit behandelt.

Während eines gesamten Durchsatzes von  $17.862 \text{ m}^2$  Oberfläche wurden auf den behandelten Oberflächen gleichmäßig ausgebildete, dünne, fest verwachsene Phosphatüberzüge mit einem Schichtgewicht von 0,8 bis  $1,5 \text{ g/m}^2$  erhalten.

Die phosphatierten Werkstücke wurden dann elektrophoretisch mit einem schwarzen Lack grundiert und mit einem üblichen Decklack versehen.

Zum Vergleich wurden weitere PKW-Räder und Prüfbleche in entsprechender Weise behandelt, wobei jedoch in der Phosphatierungszone eine Nitrat-Nitrit-beschleunigte Zinkphosphatlösung in üblicher Weise zur Anwendung gelangte.

Die Prüfung der in beiden Serien behandelten Werkstücke ergab, daß die nach dem erfindungsgemäßen Vorschlag phosphatierten Teile hinsichtlich Korrosionsschutz und Haftgrund für die anschließende Lackierung den nach der üblichen

2327304

- 11 -

Arbeitsweise behandelten Teilen mindestens gleichwertig sind.

Der Vorzug der erfindungsgemäß durchgeführten Behandlung besteht bei mindestens gleichwertigem Phosphatierungsergebnis daher darin, daß nur solche Spülwässer anfallen, die aus technischer und wirtschaftlicher Sicht in einfacher Weise einer totalen Kreislaufführung in der Anlage unterworfen werden können.

- 12 -

- Patentansprüche -

409850/1011

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalle, insbesondere Eisen, Zink, Aluminium und deren Legierungen, unter Verwendung von wäßrigen sauren Lösungen schichtbildender Phosphate, die Oxidationsmittel als Beschleuniger enthalten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung gebracht werden, die Phosphationen, schichtbildende Kationen und Peroxidbeschleuniger enthält und im wesentlichen frei von solchen Komponenten, die bei einer Neutralisation der Lösung mit  $\text{Ca(OH)}_2$  wasserlösliche Salze ergeben, ist und gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als schichtbildende Kationen Zinkionen, vorzugsweise im Gemisch mit mindestens einer weiteren Art schichtbildender Kationen, verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Phosphatierungsbad mit Peroxid zur Aufrechterhaltung einer Konzentration von 5 bis 150 mg/l, vorzugsweise 30 bis 120 mg/l, gerechnet als  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ergänzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t, daß dem Phosphatierungsbad bei  
der Ergänzung mindestens ein Teil der Kationen in Form  
von Oxid und/oder Hydroxid und/oder Carbonat und/oder  
Hydrid zugegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t, daß das Phosphatierungsbad mit  
Zink, weiteren Kationen und Phosphat in einem Mol-Ver-  
hältnis von  $\sqrt{\text{Zink} + \text{weitere Kationen}} : \text{P}_2\text{O}_5 =$   
(0,9 bis 2,0) : 1 ergänzt wird, wobei das Mol-Verhält-  
nis von Zink : weiteren Kationen vorzugsweise im Be-  
reich von 1 : (0,01 bis 2,3) liegt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**